

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-040236
 (43)Date of publication of application : 29.03.1979

(51)Int.CI. C23C 3/02

(21)Application number : 52-106446 (71)Applicant : SONY CORP
 (22)Date of filing : 05.09.1977 (72)Inventor : YUBI HIROSHI

(54) PLATING PROCESS

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily form a plated film of high adhesion strength by coating the surface of a layer to be plated with a silane coupling agent having hydrophilic chelate-forming active functional group in its molecule, followed by electroless plating. CONSTITUTION: A layer such as glass to be plated is dipped for several tens sec in a soln. of a silane coupling agent of formula $\text{NH}_2\text{-R-Si(OR')}_3$ (where R is 3W5 C and the atomic ratio of N:C-1:3 or more) having-NH2 at the end, whereby the agent release R'OH to provide the highly hydrophilic active properties of the functional group-NH2 to the oxide surface. So, adhesion of Pd particles or the like to be allowed to adhere in plating pretreatment is facilitated and Pd forms chelate. Accordingly, a film formed by next electroless plating is allowed to firmly adhere to the oxide through the coupling agent.

LEGAL STATUS

- [Date of request for examination]
- [Date of sending the examiner's decision of rejection]
- [Kind of final disposal of application-other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (JP) (20) 特許出願公告

(21) 特許公報 (B2) 昭59-52701

(22) Int.Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 (23) 公告 昭和59年(1984)12月21日
 // C 23 C 3/02 101 7011-4K
 // C 03 C 17/10 8017-4G 発明の数 1

(全7頁)

1

2

(24) メツキ方法

(25) 特願 昭52-106446
 (26) 出願 昭52(1977)9月5日
 (27) 公開 昭54-40236
 (28) 昭54(1979)3月29日
 (29) 発明者 由尾 啓
 東京都目黒区五本木1の38の1
 (30) 出願人 ソニー株式会社
 東京都品川区北品川6丁目7番35号
 (31) 代理人 弁理士 土屋 勝 外3名

(25) 特許請求の範囲

1 親水性を有しかつキレートを形成し易い活性官能基を分子中に有するシランカツプリング剤を被メツキ層の少なくとも表面に存在させ、この状態で前記被メツキ層の前記表面に無電解メツキを施すようにしたメツキ方法。

発明の詳細な説明

本発明はメツキ方法、特にメツキされにくいガラス等の被メツキ体に無電解メツキを施す方法に関するものである。

光学的に記録情報を検出するビデオディスクが最近注目されているが、ビデオディスクの製造過程でガラス板の表面に無電解メツキを施したり、或いはガラス板の表面に所定パターンに形成した感光性樹脂(フォトレジスト)層の表面に無電解メツキを施す必要がある。

ところが、ガラス板の表面は極めて平坦であり、また水の吸着によつて親水性となつてゐるので、メツキ膜の密着力が低くて容易に剥れたり、親水性の悪いフォトレジストがガラス板に密着し難いという問題がある。このため、密着力を上げるための前処理として、ガラス板の表面を化学的、電気的又は機械的に粗面化する方法や、ガラス板の表面に触媒を蒸着又はスノーツタリングして

5 気相メツキを付ける方法がある。しかしながら、前者の粗面化する方法においては、ビデオディスクの原盤製作の最終段階において記録層がSiO₂や金属酸化物で形成されている場合には、記録層の精度が低下してS/N比の劣化が生じることを考えれば通常のエッティングによる前処理法は採用できないし、また他の処理で粗面化したとしてもS/N比や美観の劣化が生じて非常に都合が悪い。また後者の気相メツキ法では、特別な装置を必要とし、ランニングコストが高くなるという欠点がある。

本発明は上述の如き欠陥を是正すべく発明されたものであつて、親水性を有しかつキレートを形成し易い活性官能基を分子中に有するシランカツプリング剤を被メツキ層の少なくとも表面に存在させ、この状態で前記被メツキ層の前記表面に無電解メツキを施すようにしたメツキ方法に係るものである。この方法によつて、メツキ膜の密着力を向上させることができると共に、エッティング等を行なうことなく、然も特別な装置も用いることなく、密着力の高いメツキ膜を容易に形成することが可能となり、特にビデオディスクにおける記録精度(S/N比)を高く維持することができる。

20 本発明による方法においては、上述のシランカツプリング剤として下記のものが挙げられる。

CH₂=CH-SiCl₃ : UCC社製のA-150、信越化学社製のKA103

CH₂=CH-Si(OC₂H₅)₃ : 信越化学社製のKBE1003

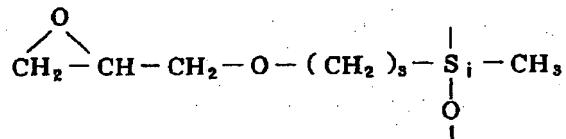
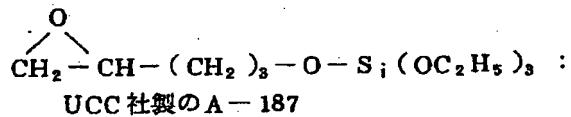
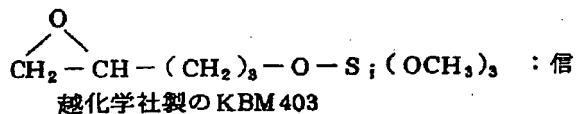
CH₂=CH-Si(OCOCH₃)₃ : UCC社製のA-151

CH₂=CH-Si(OCH₂CH₂OCH₃)₃ : UCC社製のA-172、信越化学社製のKBC1003

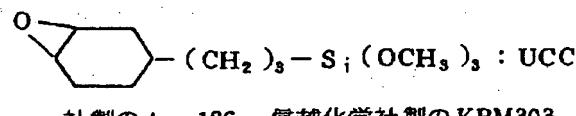
CH₂=C(CH₃)COO(CH₂)₃-Si(OCH₃)₃ : UCC社製のA-174、信越化学社製の

3

KBM503



: パツカ・ヒエミー社製の GF81



$\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_3 - \text{S} ; (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$: UCC社及び日本ユニカ社製の A-1100

$\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{S} ; (\text{OCH}_3)_3$ 20
: UCC社製の Y-1120、信越化学社製の KBM603、ダウ・コーニング社製の Z6020、パツカ・ヒエミー社製の GF

91

$\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{S} ; (\text{CH}_3)$
(OCH_3)₂

: 信越化学社製の KBM602

$\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_3 - \text{S} ; (\text{CH}_3)$
($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)₂

: パツカ・ヒエミー社製の GF90

(HOCH_2CH_2)₂ $\text{N}(\text{CH}_2)_3 - \text{S} ; (\text{OCH}_3)_3$:
UCC社製の Y-2967

$\text{C}_1 - (\text{CH}_2)_3 - \text{S} ; (\text{OCH}_3)_3$: UCC社製の Y-4351

$\text{HS}(\text{CH}_2)_3 \text{S} ; (\text{OCH}_3)_3$: UCC社製の A-189

$\text{I}(\text{CH}_2)_3 \text{S} ; (\text{OCH}_3)_3$: ダウ・コーニング社製の XZ85021

$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{S} ; (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$: UCC社製の A-153
ポリアミノトリメトキシシラン: ダウ・コーニング社製の Z6050

以上挙げたシランカツプリング剤のうち、シラ

4

ノール基とは反対側の末端に、-NH₂や-OH基等の親水性の高い官能基を有するものが望ましく、例えば A-1100、Y-1120、Z6020、KBM603、GF91、KBM602、GF90、Y-2967が

5 好ましい。末端に-NH₂基や-OH基が存在すれば、これらの官能基が触媒金属である例えばPdと配位化合物(キレート)を形成し易く、これによつてメツキ膜の密着力を高めるよう作用する。このキレート形成には例えばN原子が作用してい

10 るので、上述の-NH₂も含めて官能基は第1級～第3級アミン又はこれらの塩、或いはアミド又はイミノ基であつてもよい。

また上述のシランカツプリング剤は、例えば末端に-NH₂を有するものは次の一般式

15 $\text{NH}_2 - \text{R} - \text{Si} (\text{OR}')_3$

で表わされる。この一般式においては、Rの炭素数は3～5であるのが適度の疎水性を示す点で望ましく、またNとCの原子比はN:C=1:3以上であるのがよく、1:5以上であるのが更によい。

また本発明による方法においては、上述の被メツキ層は、メツキの付きにくいガラス、金属、他の無機酸化物、セラミックからなつていてよく、従来のように粗面化処理する必要はなく、後述の

25 ようにシランカツプリング剤の溶液に単に浸漬するのみで、メツキの前処理が施されるものである。なおその浸漬時間は、通常、数秒～十数秒と極めて短時間でよい。

次に、本発明による方法の原理を説明する。

30 本発明で使用するシランカツプリング剤は、シラノール基-Si(OR')₃の末端が酸化物表面の水酸基-OHと化学的に結合して配列し、他方このためにR'OHを放出する。この結果、酸化物表面がシランカツプリング剤の他の末端基(例えば

35 -NH₂、-OH)の性質を示すようになる。この末端基(官能基)は前述したように親水性が高く活性であるために、メツキ前処理で付着させる例えばPd粒子が付き易くなり、然もPdが配位結合してキレートを形成すると考えられるので、シ

40 ランカツプリング剤は酸化物表面及びPd粒子ともに結合した状態で存在することになる。従つて、次の無電解メツキによるメツキ膜は、シランカツプリング剤を介して酸化物(被メツキ体)の表面に強固に密着し、密着力が高くなるものと考

5

えられる。また、シランカツプリング剤のシラノール基とは反対側の $\text{NH}_2 - \text{R}'$ について言えば、この部分は R' の存在によつて全体として疎水性になつてゐる。従つて、後述するように、ガラス板上に塗布したフォトレジスト中にシランカツ 5 プリング剤を混入させておけば、フォトレジストとのなじみが良くて結合し易く、このためにシランカツプリング剤を介してフォトレジストがガラス板に強固に密着すると共に、フォトレジスト表面にもシランカツプリング剤が存在することによ 10 つてフォトレジスト表面に対するメツキ膜の付きも良くなる。

次に本発明を更に詳細に説明するために、各種の実施例 1 ~ 6 を述べ、次いで添付図面に基いて本発明の実施例を述べる。

実験例 1

フロートガラス（現在最も平坦な面で凹凸 0.01 μ 以下）を中性の洗浄剤で洗浄後、シランカツプリング剤水溶液（日本ユニカ社製の A-1100：常温、0.5%）に 10 ~ 30 秒浸漬した後、直ちに水 20 洗し、通常の化学メツキ（無電解メツキ）処理を行つた。例えば、第 1 活性化（シップレー社製のキヤタリスト）、第 2 活性化（シップレー社製のアクセレータ）、化学メツキの順であつた。こうして作つたメツキ膜は、電気メツキに充分耐え得る厚さ（0.2 ~ 0.5 μ ）であり、セロテープテストの結果、全く剥れなかつた。また無電解メツキ膜のノイズレベルを測定したところ、-75 ~ -80dBm であつた。なおこの実験において、シランカツプリング剤による前処理を除いたプロセス 30 で同様に実験したところ、メツキ膜の被覆率は ~ 5 % であり、セロテープテストにより 100% 剥れてしまつた。

実験例 2

フロートガラス上に SiO_2 を蒸着したものをサンプルとし、洗浄後に実験例 1 と同様にメツキ膜を形成した。この場合も、セロテープテストの結果メツキ膜は剥れなかつた。なおシランカツプリング剤による前処理をしない場合には、上述と同様にメツキ膜の被覆率は ~ 5 % であり、セロテープ 40 テストにより 100% 剥れてしまつた。

実験例 3

99.9% のアルミナの板に、洗浄後、実験例 1 と同様にメツキ膜を形成したが、セロテープテスト

6

の結果、メツキ膜は剥れなかつた。なおシランカツプリング処理を除いたプロセスで同様にメツキしたところ、やはりメツキ膜の被覆率は ~ 5 % であり、セロテープテストにより 100% 剥れてしまつた。

実験例 4

フロートガラスを用い、シランカツプリング剤として、日本ユニカ社製の A-1120、1130 でも効果は同様であつた。

実験例 5

ガラス上に、少量の A-1100 を混入したポリ塩化ビニルのテトラヒドロフラン溶液を塗布し、完全に乾燥後、洗浄し、第 1 活性化に続いて第 2 活性化、化学メツキを行つた。A-1100 を混入しないサンプルの場合と比較して強い密着力が得られた。

実験例 6

シランカツプリング剤は、フォトレジストのガラス、 SiO_2 、 SiO 等の表面への密着力増強用として、一般によく使用されているが、通常は、洗浄後の基板をシランカツプリング剤溶液に浸漬又は塗布してから、レジストを塗布する場合が多い。ここでは、フォトレジスト中に微量（0.01 ~ 0.5 %）のシランカツプリング剤（例えばシップレー社の AZ-1350 中に對して日本ユニカ社製の A-1100）を混入したものを直接基盤上に塗布する方法をとつた。この結果レジストの密着力が向上すると共に、パターン形成後の無電解メツキ膜の密着力が向上した。また、この方法では、レジストを露光する際、カブリを生じたためにレジスト層が浮きかかつても、再度ベーリングすることによりレジストの密着力がある程度再生した。

第 1 図 ~ 第 5 図は本発明をビデオディスクに適用した一実施例を示すものである。

まず第 1 A 図に示すように、ガラス板 1 の表面に AZ-1350 からなるフォトレジスト層 2 を 0.1 ~ 0.5 μ m 厚で一様に塗布する。このフォトレジスト層の塗布に際しては、シランカツプリング剤（例えば A-1100）を 0.1 % 程度 AZ-1350 中に混入せしめ、これによつてシランカツプリング剤を含有するフォトレジスト層 2 を形成する。次いで從来公知の方法により、レーザー光 3 をフォトレジスト層 2 に対し順次所定パターンに照射し、この照射部分のフォトレジストを蒸発させて記録情

報となるピット4を形成（カツティング）する。なおこのピットは他の方法で形成してよく、例えば、レーザー光3が照射されたフォトレジスト部分を現像処理によりエッティング除去したり、或いはピット形成部分以外にレーザー光を照射して非照射部分を現像処理によりエッティング除去しても、第1A図に示すパターンのピット4を形成することができる。

こうして原盤を製作してから、第1B図に示すように、ピット4を含むフォトレジスト層2表面10に無電解メツキ層5を一様に形成する。このメツキを行なうには、例えば硫酸ニツケル、次亜リン酸ナトリウム、酢酸塩等からなる酸性メツキ浴にガラス板1表面を浸漬すればよいが、このメツキ前に第4図に拡大説明するように表面にPd粒子156を付着させておく。既述したように、フォトレジスト層2中に混入させたシランカツプリング剤はガラス板1表面と結合すると共に、フォトレジストともなじみがよく、またPdとキレートによつて結合する。従つて第4図の状態で無電解メツキを施すと、フォトレジスト層2はガラス板1に強固に密着した状態で、メツキ層5がPd粒子6と結合したシランカツプリング剤を介してフォトレジスト層6表面に強固に付着することになる。なおピット4部分にも僅かではあるがシランカツプリング剤が残つていると思われる所以、ピット4にも無電解メツキ層5が強固に付着する。

次いで第1B図の原盤の表面に通常の電気メツキ（Niメツキ）を施し、このメツキ層を剥離して第1C図に示すマスター盤7を製作する。この30マスター盤の表面には、上述のピット4に対応した凸部8が形成される。

次いで第1D図に示すように、マスター盤7の表面に通常の電気メツキ（Niメツキ）を施し、凸部8に対応したピット9を有するマザー盤1035を剥離する。ピット9は従つて原盤のピット4に正確に対応したものとなる。このマザー盤10は1つのマスター盤7から多数製作される。

次いで第1E図に示すように、マザー盤10の表面に通常の電気メツキ（Niメツキ）を施し、40ピット9に対応した凸部11を有するスタンパー12を剥離する。このスタンパーもマザー盤10から多数製作しておき、次のレプリカの製作に使用する。

他方、レプリカのプレス成形のために使用する鏡面スタンパーを製作するには、まず第2A図に示すガラス板13の表面に、第5図に拡大説明するようにシランカツプリング剤層14を付着せしめ、Pd粒子15を付着させておく。シランカツプリング剤層14は、ガラス板13の表面をシランカツプリング剤の水溶液に浸漬するのみで容易に付着する。この結果、シランカツプリング剤がガラス板13表面と強固に結合すると共に、Pdともキレートによつて結合することになるから、この状態で上述と同様に無電解メツキを施せば、第2B図に示すようにシランカツプリング剤を介してガラス板13と強固に密着した無電解メツキ層16を形成することができる。

次いでガラス板13の表面に通常の電気メツキ（Niメツキ）を施して、第2C図に示すように平坦な表面を有するスタンパー17を剥離する。このスタンパーは鏡面スタンパーと称されるものであつて、無電解メツキ層16の平坦な表面に対応した鏡面18を有している。なお第2B図の状態においてまず電気メツキによつてマザーを作り、これから鏡面スタンパーを多数製作してもよい。

以上のようにして製作されたスタンパー12（第1E図）及び鏡面スタンパー17（第2C図）を使用してレプリカを製作する。即ち第3A図に示すように、スタンパー12の情報記録面、即ち凸部11側表面とスタンパー12の鏡面18との間に、ポリ塩化ビニル等のビデオディスク材料層19を挿入した状態で、矢印20、21方向から圧力を加えて材料層19をプレスする。この結果、第3B図に示すように、一方の面にスタンパー12の凸部11に対応したピット22が形成され、他方の面がスタンパー12の面18に対応した平坦面23（鏡面）に形成されたレプリカ24をプレス成形することができる。

このレプリカ24は従つて当初の原盤1のピット4（第1B図）に正確に対応した記録情報としてのピット22を有すると共に、このピット22側とは反対側に極めてきれいな平坦面23を有することになる。このレプリカ24に対して所定の処理、例えばピット22側表面へのAl薄膜（反射膜）の蒸着を施してビデオディスクを完成するが、情報読み取りに際しては平坦面23側からレーザー光25を照射することになる。この場合、テ

スクの光入射側は平坦面23に形成されているから、場所的にみてレーザー光25がほぼ均一に情報記録面へ到達し、この面で反射後にはほぼ均一に逆の光路をたどつて進行することになり、記録情報を精度良く再生でき、S/N比を高くすることができる。

以上説明したように、シランカツプリング剤の使用によつて、メツキの付きにくく非常に滑らかなガラス板や、ガラス板と密着力が弱いとされたいたフォトトレジスト上に、無電解メツキ層を強力に密着させることができ、電気メツキ等の処理に充分耐え得るものとすることができる。特に、ガラス板に対する無電解メツキによつて鏡面スタンパーの製作が可能となり、またフォトトレジストに対する無電解メツキによつて情報記録面を有するスタンパーを精度良く製作できる。また無電解メツキの前処理として、従来のようにエッチング等の粗面化や特別な装置の使用が不要であり、シランカツプリング剤の単一水溶液にガラス板を短時間浸漬するか、或いはフォトトレジスト中に予めシランカツプリング剤を混入させておくだけによつて、簡単な操作にして低成本で精度良くビデオディスクを製作できる。

以上述べた本発明の実施例は更に変形が可能であることが理解されよう。例えば、第1B図及び第4図に示す工程において、シランカツプリング剤をフォトトレジストに混入するだけでなく、フォトトレジストの表面をシランカツプリング剤の溶液に浸漬してその表面にシランカツプリング剤を付

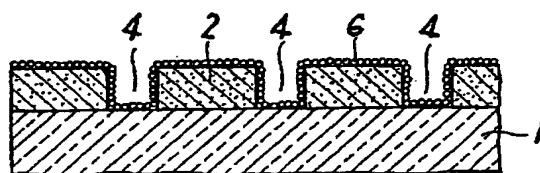
着せしめるようにしてもよい。また無電解メツキ層、電気メツキ層、レプリカの材質、及び情報記録面の形状等を種々に変更してもよい。また無電解メツキに際する活性化段階での触媒金属としてPd以外のものも使用可能である。なお本発明はビデオディスク以外の情報記録媒体にも適用できるし、また単なる無電解メツキを施す場合にも適用できる。

図面の簡単な説明

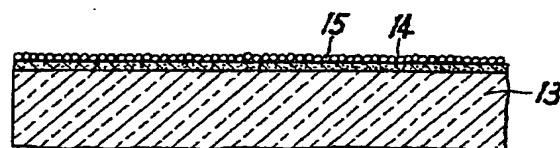
図面は本発明をビデオディスクに適用した一実施例を示すものであつて、第1A図～第1E図は情報記録面を有するスタンパーの製作を工程順に示す断面図、第2A図～第2C図は鏡面スタンパーの製作を工程順に示す断面図、第3A図はスタンパーによつてレプリカをプレス成形するときの断面図、第3B図はプレス成形されたレプリカの断面図、第4図は第1B図の無電解メツキ前に表面に触媒金属粒子を付着せしめた状態を誇張して示す拡大断面図、第5図は第2B図の無電解メツキ前に表面に触媒金属を付着せしめた状態を誇張して示す拡大断面図である。

なお図面に用いられている符号において、1、13はガラス板、2はフォトトレジスト、5、16は無電解メツキ層、6、15はPd粒子、7はマスター盤、10はマザーボード、12はスタンパー、14はシランカツプリング剤層、17は鏡面スタンパー、19はビデオディスク材料層、22はピット、24はレプリカである。

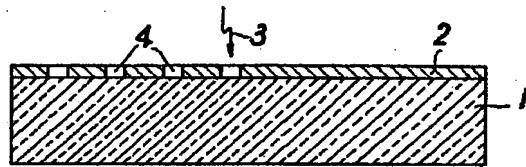
第4図



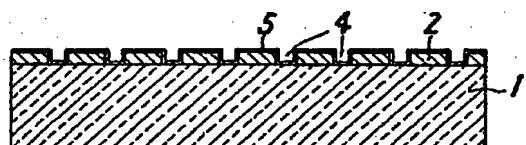
第5図



第1A図



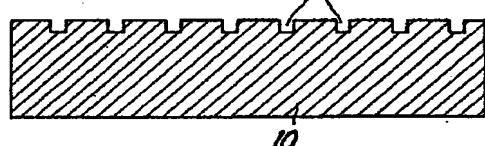
第1B図



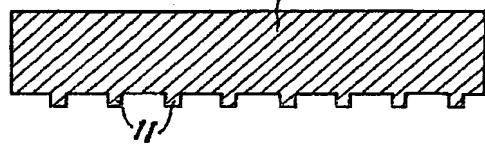
第1C図



第1D図

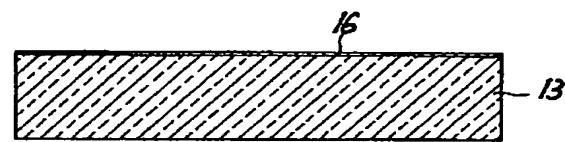


第1E図

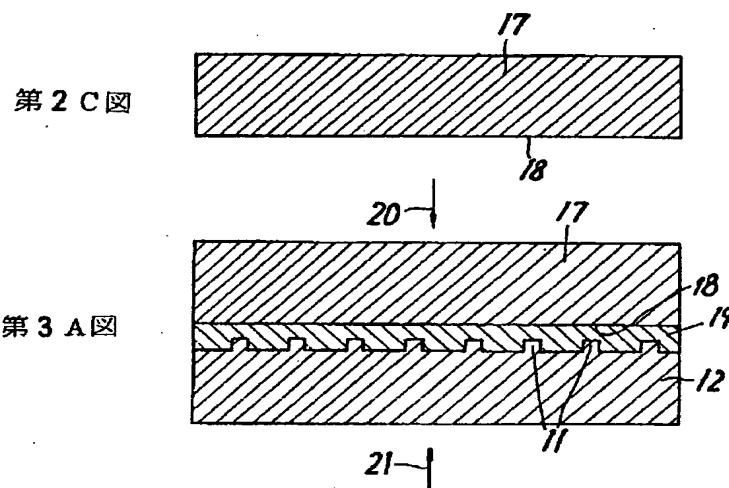




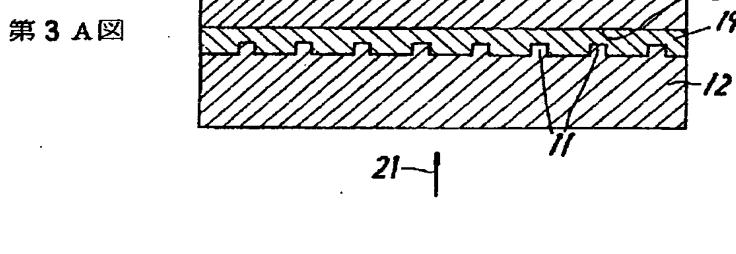
第2A図



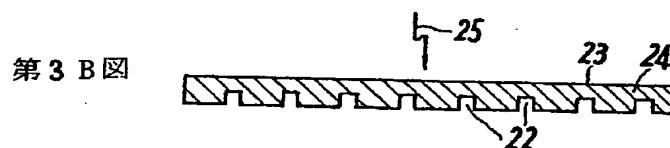
第2B図



第2C図



第3A図



第3B図

This Page Blank (uspto)